



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06, 7/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/22077 (43) Date de publication internationale: 28 mai 1998 (28.05.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02065 (22) Date de dépôt international: 17 novembre 1997 (17.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/14331 22 novembre 1996 (22.11.96) FR (71) Déposant: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs: DUPUIS, Christine; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). SAMAIN, Henri; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR). (74) Mandataire: ANDRAL, Christophe; L'Oréal / DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: AEROSOL DEVICE WITH BASE OF FIXING MATERIAL ALCOHOLIC COMPOSITIONS CONTAINING ANIONIC GRAFTED SILICONIZED POLYMERS		
(54) Titre: DISPOSITIF AEROSOL A BASE DE COMPOSITIONS ALCOOLIQUES DE MATERIAUX FIXANTS COMPRENANT DES POLYMERES SILICONES GREFFES ANIONIQUES		
(57) Abstract <p>The invention concerns an aerosol device made up of a reservoir containing an aerosol composition consisting of a liquid phase (or juice) containing at least a fixing material in an appropriate solvent and a propellant, and means for dispensing said aerosol composition, the fixing material having a glass temperature (T_g) not less than 30 °C, said fixing material comprising at least an anionic grafted siliconized polymer, with polysiloxane skeleton grafted by at least an anionic hydrocarbon radical, and the device being suited for obtaining a wetting power not less than 30 mg/s. The invention also concerns a method for treating keratinous fibers which consists in applying on said keratinous fibers a composition containing a fixing material having a glass temperature (T_g) not less than 30 °C containing at least an anionic grafted siliconized polymer, using a device suited for obtaining a wetting power not less than 30 mg/s.</p>		
(57) Abrégé <p>La présente invention concerne un dispositif aérosol constitué par un réservoir contenant une composition aérosol constituée d'une part par une phase liquide (ou jus) contenant au moins un matériau fixant dans un solvant approprié et d'autre part un propulseur, et un moyen de distribution de ladite composition aérosol, le matériau fixant ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 30 °C, ledit matériau fixant comprenant au moins un polymère siliconé greffé anionique, à squelette polysiloxanique greffé par au moins un radical hydrocarboné anionique, et le dispositif étant approprié pour obtenir un pouvoir mouillant supérieur ou égal à 30 mg/s. Elle concerne également un procédé de traitement des fibres kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites fibres une composition comprenant un matériau fixant ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 30 °C comprenant au moins un polymère siliconé greffé anionique, au moyen d'un dispositif approprié pour obtenir un pouvoir mouillant supérieur ou égal à 30 mg/s.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**Dispositif aérosol à base de compositions alcooliques de matériaux fixants
comprenant des polymères siliconés greffés anioniques**

La présente invention concerne de nouveaux dispositifs aérosols destinés à fixer les chevelures.

5 Les produits capillaires pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou aqueuse, et d'un ou plusieurs matériaux, généralement des résines polymères, dont la fonction est de former des soudures entre les cheveux, appelés encore
10 matériaux fixants, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques. Cette solution est généralement conditionnée soit dans un récipient aérosol approprié mis sous pression à l'aide d'un propulseur, soit dans un flacon pompe.

On connaît de nombreux systèmes aérosols destinés à fixer les chevelures, ces systèmes contenant d'une part une phase liquide (ou jus) et d'autre
15 part un propulseur. Le jus contient les matériaux fixants et un solvant approprié. Le propulseur a pour fonction d'assurer une pression permettant la pulvérisation de la phase liquide, et son application sur les cheveux sous forme d'un nuage de gouttelettes dispersées. C'est une fois appliquée sur les cheveux que la phase liquide sèche, permettant la formation de soudures nécessaires à la fixation de la
20 chevelure par les matériaux fixants.

Les soudures doivent être suffisamment rigides pour assurer le maintien des cheveux. Cependant, elles doivent également être suffisamment fragiles pour que l'utilisateur puisse, en peignant ou brossant la chevelure, les détruire sans heurter le cuir chevelu ni endommager les cheveux.

25 Les matériaux fixants sont généralement des polymères fixants, c'est à dire des polymères filmogènes solubles ou dispersibles dans l'eau et/ou dans l'alcool, tels que les copolymères d'acétate de vinyle/acide crotonique, les résines acryliques anioniques ou amphotères. Ces matériaux permettent d'obtenir facilement l'effet fixant, en revanche, après brossage ou peignage, les cheveux pré-
30 sentent dans les conditions usuelles de laquage un aspect raidi et un toucher rêche, voire collant, et un démêlage souvent difficile.

Ces inconvénients sont liés à plusieurs paramètres, parmi lesquels

on peut citer la nature du ou des polymères fixants, ou encore à la nature des soudures. Pour remédier à ces inconvénients on peut donc agir sur ces deux paramètres, sans toutefois diminuer l'effet fixant recherché. Pour améliorer les propriétés cosmétiques des matériaux fixants, il a surtout été proposé
5 d'associer différents polymères (WO 94/12148, WO 96/06592, US 5 158 762).

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'en sélectionnant de manière appropriée d'une part les polymères fixants et d'autre part les paramètres de diffusion des compositions, il était possible d'agir sur la qualité des soudures tout en conservant de bonnes qualités de fixation et/ou de mise en forme la
10 coiffure, et donc apporter d'excellentes propriétés cosmétiques telles que la douceur, le démêlage et le toucher.

Le dispositif aérosol selon l'invention est constitué par un récipient contenant une composition aérosol constituée d'une part par une phase liquide (ou jus) contenant au moins un matériau fixant dans un solvant approprié et
15 d'autre part un propulseur, et un moyen de distribution de ladite composition aérosol, le matériau fixant ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 30 °C, ledit matériau fixant comprenant au moins un polymère siliconé greffé anionique, à squelette polysiloxanique greffé par au moins un radical hydrocarboné anionique, et le dispositif étant approprié pour obtenir
20 un pouvoir mouillant supérieur ou égal à 30 mg/s.

Le moyen de distribution est généralement constitué par une valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée.

Les notions de « T_g » et « pouvoir mouillant » telles qu'on les entend
25 selon la présente invention sont définies ci-dessous.

Par température de transition vitreuse (T_g), on entend selon la présente invention la T_g du matériau fixant dans l'extrait sec, l'extrait sec étant constitué par l'ensemble des matériaux non volatiles dans le jus, ou matière sèche.

30 Selon la présente invention, le pouvoir mouillant correspond à la quantité de produit reçue par une feuille de matière plastique disposée à une

distance de 35 cm de la buse du dispositif aérosol pendant une unité de temps donnée. Le produit est alors constitué par la matière sèche, plus une partie du solvant non évaporé en cours du trajet, plus éventuellement une partie du propulseur non évaporé. Ce pouvoir mouillant est exprimé en mg/s, et est mesuré

5 selon l'invention par la méthode suivante:

- on suspend verticalement une feuille de matière plastique de dimensions 21 cm x 23 cm à une balance de précision (1/1000), la feuille étant reliée à la balance par le bord supérieur (généralement par un crochet de la balance inséré dans une perforation disposée au centre de la largeur et à 1 cm du bord supérieur de la feuille), et maintenue verticale par l'application d'un poids centré sur le bord inférieur (généralement par une pince fixée et centrée sur le bord inférieur);
- on place une cale derrière le bord inférieur de la feuille pour maintenir la feuille verticale lors de l'impact du produit;
- 15 - on dispose verticalement le dispositif aérosol de manière que la buse de diffusion de la composition soit disposée au centre et à 35 cm de la feuille verticale, pour une vaporisation du produit perpendiculaire à la feuille;
- on vaporise la composition pendant 5 secondes;
- on mesure la quantité de produit reçue sur la feuille verticale dès la fin de la vaporisation.

20

Pour plus de précision, on peut employer un dispositif approprié comprenant un moyen support du dispositif aérosol, et des moyens permettant le réglage tridimensionnel de la position de la buse par rapport à la feuille verticale. Ce dispositif peut être également équipé d'un dispositif pneumatique de

25 contrôle du spray (déclenchement et durée), de manière à contrôler avec précision la durée de la vaporisation. L'ensemble peut être contrôlé par un ordinateur.

25

Pour éviter les perturbations environnementales, le trajet du produit entre la buse et la feuille sera avantageusement protégé horizontalement et

30 verticalement par les parois d'un tunnel de dimensions appropriées.

30

Enfin, la vaporisation du produit est avantageusement effectuée

sous atmosphère contrôlée, de manière préférentielle à une température de 20°C et une humidité relative de 30%.

De manière préférentielle, le matériau fixant a une Tg supérieure ou égale à 60 °C.

- 5 De manière avantageuse, le matériau fixant est essentiellement constitué par le polymère siliconé greffé anionique, seul ou en combinaison avec des additifs cosmétiques usuels, par exemple des plastifiants, ou des agents neutralisants.

- 10 Selon la présente invention, on désigne par polymère siliconé, en conformité avec l'acception générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par
- 15 des atomes d'oxygène (liaison siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et
- 20 les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné anionique, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxy-
- 25 éthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaï-
- 30 niques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

Selon la présente invention, on entend par radical hydrocarboné un radical hydrocarboné non siliconé.

Les polymères siliconés anioniques utiles selon la présente invention, sont ceux qui comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ($\equiv\text{Si-O-}$)_n) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi
5 qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un radical hydrocarboné anionique non siliconé. De manière préférentielle, le radical hydrocarboné anionique est un polymère hydrocarboné anionique. Les charges anioniques peuvent être amenées par au moins une fonction ionisable, en particulier par au moins une fonction acide carboxylique ou acide sulfonique, et
10 leurs sels d'addition avec une base, par exemple la soude, la potasse, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, la monoéthanolamine, la triéthanolamine, la triisopropanolamine, l'ammoniaque, etc.

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés greffés anioniques selon l'invention est supérieure à environ 5 000, de
15 préférence comprise entre 10 000 et 1 000 000 environ, plus préférentiellement comprise entre 10 000 et 100 000 environ.

De manière préférentielle, le rapport pondéral chaîne de silicone / radical hydrocarboné anionique est compris entre 5/95 et 40/60.

Enfin, de manière avantageuse, les polymères siliconés greffés
20 anioniques selon l'invention sont des polymères à rigidification rapide. Par polymères à rigidification rapide, on entend selon l'invention les polymères qui conduisent à des soudures rigides en moins de 10 minutes.

Les polymères siliconés greffés anioniques utiles selon l'invention
25 peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le
30 ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction

d'hydrosilylation entre des groupements $\equiv\text{Si-H}$ et des groupements vinyliques $\text{CH}_2=\text{CH-}$, ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels $-\text{SH}$ avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de polymères siliconés greffés anioniques convenant
5 à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente
10 invention, le polymère siliconé greffé anionique mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au
15 moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

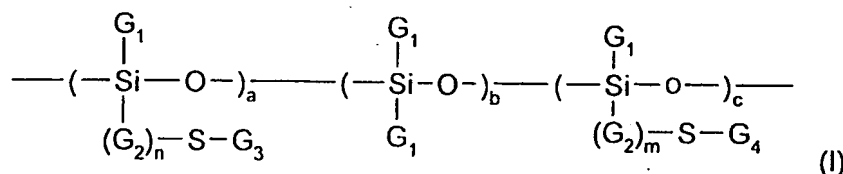
Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les
20 acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels
25 de métaux alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé anionique final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, potasse, ammoniacque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.
30

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insatu-

ration éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C₁-C₁₈ et plus particulièrement en C₁-C₁₂. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué

5 par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

10 Une famille de polymères siliconés greffés anioniques convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



15 dans lequel les radicaux G₁, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou encore un radical phényle ; les radicaux G₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C₁-C₁₀ ; G₃ représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G₄ représente un reste poly-

20 mérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 30 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 330, c est un nombre entier allant de 0 et 30 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

25 De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes:

- les radicaux G₁ désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;

- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 , de préférence un radical propylène ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle(C_1-C_{10}), de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Parmi les polymères siliconés greffés anioniques utiles selon l'invention, on citera plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination VS80 par la société

Le matériau fixant peut être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de dispersions de particules solides de polymère.

De manière avantageuse, le dispositif aérosol selon l'invention est approprié pour obtenir un pouvoir mouillant compris entre 30 mg/s et 300 mg/s.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, le dispositif aérosol selon l'invention est approprié pour obtenir un débit en matière sèche supérieur ou égal à 20 mg/s, de préférence compris entre 20 et 60 mg/s.

Selon la présente invention, le débit en matière (D_{MS}) sèche correspond ne la quantité d'extrait sec qui sort du dispositif aérosol par unité de temps. Ce débit en matière sèche est exprimé en mg/s et est calculé en multipliant la concentration en matière sèche dans la composition aérosol (C_{MS}) par

le débit de la composition aéroM.sol à la sortie de la buse (D_{CA}):

$$D_{MS} = C_{MS} \times D_{CA}$$

La concentration en matière sèche dans la composition aérosol (C_{MS}) correspond à la quantité de matière sèche ramenée à 100g de composition aérosol (jus + propulseur). La concentration en matière sèche est exprimée en pourcentage et est mesurée après pulvérisation par évaporation des composants volatils du résidu de pulvérisation pendant 1 heure 30 à 105 °C.

Le débit en composition aérosol (D_{CA}) correspond à la quantité de composition aérosol (jus + propulseur) sortant du dispositif aérosol par unité de temps. Il est exprimé en mg/s et est mesuré par la différence entre le poids de l'aérosol avant (M_0) et après (M_1) 10 secondes de vaporisation:

$$D_{CA} = (M_0 - M_1) / 10.$$

Les caractéristiques de débit en matière sèche et de pouvoir mouillant des dispositifs aérosols selon l'invention dépendent d'une part de la composition aérosol, et d'autre part au moyen de distribution, les deux devant être appropriés pour obtenir les caractéristiques recherchées. Parmi les paramètres susceptibles d'influencer ces caractéristiques, on citera plus particulièrement la concentration en matière sèche (C_{MS}), le débit en composition aérosol (D_{CA}) et la phase de la composition aérosol.

D'une manière avantageuse, la concentration en matière sèche (C_{MS}) est comprise entre 2,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition aérosol (jus + propulseur), de préférence comprise entre 3,5 et 10 % en poids.

Le débit en composition aérosol (D_{CA}) sera alors approprié pour obtenir un débit en matière sèche (D_{MS}) tel que défini ci-dessus. De manière préférentielle, le D_{CA} sera compris entre 300 et 800 mg/s, plus préférentiellement voisin de 600 mg/s.

La phase de la composition aérosol est de préférence une phase longue, c'est à dire que le rapport pondéral jus/propulseur est supérieur à 1, plus préférentiellement compris entre 1,2 et 3.

De manière avantageuse, le solvant approprié contient au moins 30

% en volume d'alcool, de préférence au moins 70 % en volume d'alcool. Par alcool on entend selon l'invention un alcool aliphatique en C₁-C₄, de préférence l'éthanol.

Le propulseur est constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés
5 usuellement employés pour la préparation de compositions aérosols. On emploiera de manière préférentielle l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non, et leurs mélanges.

La composition aérosol selon l'invention peut en outre comprendre
10 d'autres polymères fixants, dans la mesure où ils ne viennent pas modifier les caractéristiques du dispositif selon l'invention, en particulier pour ce qui concerne la valeur de T_g du matériau fixant. Ces polymères fixants sont notamment les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide (en particulier commercialisé sous la
15 dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF), ou encore les polymères à motifs vinyl lactames utiles selon l'invention, on citera plus particulièrement les polyvinyl pyrrolidones, les polyvinyl caprolactames, les copolymères polyvinyl pyrrolidone / acétate de vinyle, les copolymères polyvinyl pyrrolidone / méthacrylate de diaminoéthyle non quaternisé (en particulier commercialisés
20 sous les dénominations Copolymère 845, Copolymère 958 et Copolymère 937 par la société ISP), les terpolymères polyvinyl pyrrolidone / acétate de vinyle / propionate de vinyle (en particulier commercialisés sous la dénomination Luviskol VAP 343 par la société BASF), les terpolymères vinyl caprolactame / vinyl pyrrolidone / méthacrylate de diméthyl amino éthyle (en particulier commercialisé
25 sous les dénominations Gaffix VC 713, H₂OLD, ACP 1187 et ACP 1189 par la société ISP) et les terpolymères acide (méth)acrylique / (méth)acrylates / vinyl pyrrolidone (en particulier commercialisés sous les dénominations Stepanhold Extra par la société STEPAN, Luvimer VBM 35 et Luvimer VBM 70 par la
30 société BASF), ou encore le terpolymère acide crotonique / acétate de vinyle / t.butyl benzoate de vinyle.

En fonction de la composition aérosol (jus + propulseur), l'homme du

métier saura sélectionner le moyen de distribution approprié pour obtenir les caractéristiques de débit en matière sèche et de pouvoir mouillant recherchées.

Les caractéristiques particulières définies ci-dessus (C_{MS} et phase), peuvent être obtenues en sélectionnant les moyens de distribution appropriés et/ou en agissant sur la formulation.

Les valves appropriées pour les compositions particulières ci-dessus sont notamment des valves droites avec un gicleur de diamètre compris entre 0,35 et 0,60 mm, de préférence compris entre 0,40 et 0,30 mm, avantageusement sans restriction interne ni prise de gaz additionnelle. Il s'agit en particulier des valves commercialisées sous la dénomination COSTER T104 RA36/0/4 par la société COSTER, ou de la valve Précision Expérimentale 15130 constituée par un gicleur et un corps de valve de 0,46 mm de diamètres sans prise de gaz additionnelle de la société Précision.

Les diffuseurs appropriés pour les compositions particulières ci-dessus sont en particulier les boutons poussoirs commercialisés sous la dénomination Précision 216903-40AD29 par la société Précision.

La présente invention concerne également un procédé de traitement des fibres kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites fibres une composition comprenant un matériau fixant ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 30 °C comprenant au moins un polymère siliconé greffé anionique tel que défini ci-dessus, au moyen d'un dispositif approprié pour obtenir un pouvoir mouillant supérieur ou égal à 30 mg/s.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans les exemples, « ma » signifie « matière active ».

Exemple 1

On prépare cinq jus comprenant 5,7 % en poids de polymères fixants dans l'éthanol pour les cinq polymères fixants suivants:

A- VS 80 (commercialisé par la société 3M), polymère siliconé greffé anionique selon l'invention,

- B- terpolymère de méthyl siloxane à groupements méthyl thio / méthacrylate de diméthylaminoéthyle / méthacrylate d'isobutyle (20/10/70), polymère siliconé greffé cationique en dehors de la présente invention,
- C- copolymère diméthyl / méthyl siloxane à groupements ester polyacryliques, polymère siliconé greffé non ionique en dehors de la présente invention,
- D- terpolymère acide acrylique / acrylate de tertibutyle / méthacrylate à groupements PDMS greffés (20/60/20), décrits dans la demande de brevet EP 412 704, en dehors de la présente invention,
- E- octylacrylamide / acrylates / butylaminoethylmethacrylate (CTFA) commercialisés sous la dénomination AMPHOMER par la société NATIONAL STARCH, en dehors de la présente invention.

On prépare cinq dispositifs aérosols 1 à 5 en introduisant dans des flacons aérosol 65 g des compositions A à E, respectivement. On équipe les cinq flacons d'une valve Précision Expérimentale 15130, puis on ajoute 35 g de diméthyl éther comme propulseur, et un bouton poussoir Précision 216903-

5 40AD29.

Les cinq dispositifs ci-dessus sont testés sur mèches comme suit:

- on prépare une mèche de cheveux lavés et séchés d'environ 5 g,
- on étale les cheveux en éventail et on suspend la mèche,
- on pulvérise la composition 5 secondes de chaque côté,
- 10 - on attend que la mèche soit sèche (environ 10 minutes).

Les performances de chaque dispositif sont ensuite évaluées par un panel de huit experts qui notent en aveugle les paramètres suivants: pouvoir laquant, qualité du toucher, qualité visuelle et facilité de démêlage. Les performances sont notées de 0 à 30, 0 correspondant à des performances inacceptables, 30 à d'excellentes performances.

15

Les moyennes obtenues pour les cinq dispositifs sont reportées dans le Tableau ci-dessous

20

Dispositif	1	2*	3*	4*	5*
Polymère	A	B	C	D	E
Pouvoir laquant	35	15	15	35	35
Toucher	32	5	5	17	17
Visuel	40	5	5	25	30
Démêlage	40	35	40	20	12

* Comparatifs

5 Seul le dispositif 1 selon l'invention permet d'obtenir une note satisfaisante pour les quatre critères retenus, les quatre autres dispositifs donnant des résultats inférieurs, tant au niveau du pouvoir laquant, du toucher ou du visuel (dispositifs 2 et 3) que de la facilité de démêlage (dispositifs 4 et 5).

Exemple 2

10 On prépare le jus suivants:

VS80 commercialisé par la société 3M	3,0 g ma
Terpolymère acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertibutylacrylamide commercialisé sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF	3,0 g ma
Ethanol	qs 100,00 g

15 On prépare le dispositif aérosol selon l'invention en introduisant dans un flacon aérosol 65 g du jus ci-dessus. On équipe le flacon d'une valve Précision Expérimentale 15130, puis on ajoute 35 g de diméthyl éther comme propulseur, et un bouton poussoir Précision 216903-40AD29.

Ce dispositif selon l'invention permettent d'obtenir les résultats de fixation cosmétique, de toucher et de démêlage conformes à l'invention.

REVENDECATIONS

1. Dispositif aérosol constitué par un récipient contenant une composition aérosol constituée d'une part par une phase liquide (ou jus) contenant au moins un matériau fixant dans un solvant approprié et d'autre part un propulseur, et un moyen de distribution de ladite composition aérosol, caractérisé en ce que le matériau fixant a une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 30 °C., ledit matériau fixant comprenant au moins un polymère siliconé greffé anionique à squelette polysiloxanique greffé par au moins un radical hydrocarboné anionique, et en ce que le dispositif est approprié pour obtenir un pouvoir mouillant supérieur ou égal à 30 mg/s.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère siliconé greffé anionique comprend une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ($\equiv\text{Si-O-}$)_n) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un radical hydrocarboné anionique non siliconé.
3. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le radical hydrocarboné anionique comprend au moins une fonction acide carboxylique ou acide sulfonique, et leurs sels d'addition avec une base.
4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral chaîne de silicone / groupement hydrocarboné anionique est compris entre 5/95 et 40/60.
5. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est approprié pour obtenir un pouvoir mouillant compris entre 30 mg/s et 300 mg/s.
6. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est approprié pour obtenir un débit en matière sèche supérieur ou égal à 20 mg/s, de préférence compris entre 20 et 60 mg/s.
7. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la concentration en matière sèche (C_{MS}) est comprise entre 2,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition aérosol (jus + propulseur), de

8 Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le débit en composition aérosol (D_{CA}) est compris entre 300 et 800 mg/s, de préférence voisin de 600 mg/s.

5 9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le rapport pondéral jus/propulseur est supérieur à 1, de préférence compris entre 1,2 et 3.

10 10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le solvant approprié contient au moins 30 % en volume d'alcool, de préférence au moins 70 % en volume d'alcool.

11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend d'autres polymères fixants.

12. Procédé de traitement des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur lesdites fibres une composition comprenant un matériau fixant ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 50 °C, ledit
15 matériau fixant comprenant au moins un polymère siliconé anionique tel que défini dans les revendications 1 à 6, au moyen d'un dispositif approprié pour obtenir un pouvoir mouillant supérieur ou égal à 30 mg/s.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 32918 A (PROCTER & GAMBLE) 24 October 1996 see page 5, line 19-35; claims 1,3,4,10 see page 13, line 5-13	1-4,7,9, 10,12
X	WO 96 21417 A (PROCTER & GAMBLE) 18 July 1996 see claims 1,6 see page 5, line 7-13 see page 8, line 26 - page 9, line 7 see page 13, line 16-28 see page 33, line 33 - page 34, line 2 ----- -/-	1,2,4,7, 9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 1998

Date of mailing of the international search report

06/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02065

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 95 03776 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) 9 February 1995 see claims 1, 11-13, 18, 26-28, 50 see page 45, line 25-36 see page 46, line 15-30 see page 47, line 3-8 -----</p>	<p>1-4, 7, 10-12</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9632918 A	24-10-96	AU 5528396 A EP 0822801 A	07-11-96 11-02-98
WO 9621417 A	18-07-96	EP 0802781 A	29-10-97
WO 9503776 A	09-02-95	US 5468477 A EP 0714275 A	21-11-95 05-06-96

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di de Internationale No

PCT/FR 97/02065

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 32918 A (PROCTER & GAMBLE) 24 octobre 1996 voir page 5, ligne 19-35; revendications 1,3,4,10 voir page 13, ligne 5-13	1-4,7,9, 10,12
X	WO 96 21417 A (PROCTER & GAMBLE) 18 juillet 1996 voir revendications 1,6 voir page 5, ligne 7-13 voir page 8, ligne 26 - page 9, ligne 7 voir page 13, ligne 16-28 voir page 33, ligne 33 - page 34, ligne 2 --- -/--	1,2,4,7, 9-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di de Internationale No

PCT/FR 97/02065

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 95 03776 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) 9 février 1995 voir revendications 1,11-13,18,26-28,50 voir page 45, ligne 25-36 voir page 46, ligne 15-30 voir page 47, ligne 3-8</p>	<p>1-4,7, 10-12</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D^e demande internationale No

PCT/FR 97/02065

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9632918 A	24-10-96	AU 5528396 A EP 0822801 A	07-11-96 11-02-98
WO 9621417 A	18-07-96	EP 0802781 A	29-10-97
WO 9503776 A	09-02-95	US 5468477 A EP 0714275 A	21-11-95 05-06-96